

⑯ 公開特許公報 (A)

昭63-48269

⑯ Int. Cl. 4

C 07 D 231/16
A 01 N 43/56

識別記号

府内整理番号

⑯ 公開 昭和63年(1988)2月29日

7166-4C
C-7215-4H

審査請求 未請求 発明の数 2 (全7頁)

⑯ 発明の名称 ピラゾールカルボキサミド化合物およびそれを有効成分とする殺菌剤

⑯ 特願 昭61-193487

⑯ 出願 昭61(1986)8月19日

⑯ 発明者 西田 寿美雄 兵庫県宝塚市高司4丁目2番1号 住友化学工業株式会社内

⑯ 発明者 松尾 憲忠 兵庫県宝塚市高司4丁目2番1号 住友化学工業株式会社内

⑯ 発明者 前田 清人 兵庫県宝塚市高司4丁目2番1号 住友化学工業株式会社内

⑯ 発明者 井上 悟 兵庫県宝塚市高司4丁目2番1号 住友化学工業株式会社内

⑯ 出願人 住友化学工業株式会社

⑯ 代理人 弁理士 諸石 光潤 外1名

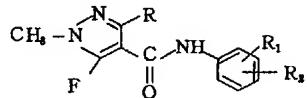
明細書

1. 発明の名称

ピラゾールカルボキサミド化合物およびそれを有効成分とする殺菌剤

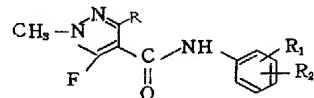
2. 特許請求の範囲

(1) 一般式



⑯ 式中、Rはメチル基またはエチル基を表わし、R₁およびR₂は同一または相異なり、水素原子、ハロゲン原子、低級アルキル基または低級アルコキシル基を表わす。) で示されるピラゾールカルボキサミド化合物を有効成分として含有することを特徴とする殺菌剤。

(2) 一般式



(1)

⑯ 式中、Rはメチル基またはエチル基を表わしR₁およびR₂は同一または相異なり、水素原子、ハロゲン原子、低級アルキル基または低級アルコキシル基を表わす。) で示されるピラゾールカルボキサミド化合物を有効成分として含有することを特徴とする殺菌剤。

8. 発明の詳細な説明

<産業上の利用分野>

本発明は、新規なピラゾールカルボキサミド化合物およびそれを有効成分として含有する殺菌剤に関する。

<従来の技術>

従来、例えば、特開昭52-87168号公報および特開昭60-84949号公報に記載のピラゾールカルボキサミド化合物が殺菌剤の有効成分として用いられることが知られている。

<発明が解決しようとする問題点>

しかしながら、これらのピラゾールカルボキサミド化合物は、殺菌活性が充分とは言い難く

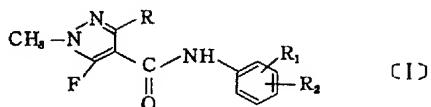
(2)

必ずしも満足すべきものではない。

＜問題を解決するための手段＞

本発明者らは、このような状況に鑑み、優れた殺菌活性を有する化合物を開発すべく種々検討した結果、5-フルオロピラゾールカルボキサミド化合物が優れた殺菌活性を有することを見出し本発明に至った。

すなわち、本発明は、一般式(I)



〔式中、Rはメチル基またはエチル基を表わし、R₁およびR₂は同一または相異なり、水素原子、ハロゲン原子、低級アルキル基または低級アルコキシル基を表わす。〕

で示されるピラゾールカルボキサミド化合物（以下、本発明化合物と称する。）およびそれを有効成分として含有する殺菌剤を提供するものである。

(8)

trifolii)、雪腐病 (Typhula incarnata, T. ishikariensis) 等が挙げられる。

本発明化合物を殺菌剤として用いる場合は、他の何らの成分も加えずそのまま用いてもよいが、通常は、固体担体、液体担体、界面活性剤その他の製剤用補助剤と混合して、乳剤、水和剤、懸濁剤、粒剤、液剤等に製剤して用いる。

これらの製剤中の有効成分である本発明化合物の含有量は、重量比で 0.1～9.9.9 %、好ましくは 0.2～8.0 % の範囲である。

上記製剤において、固体担体としては、カオリンクレー、アッタバルジャイトクレー、ペントナイト、酸性白土、パイロフィライト、タルク、珪藻土、方解石、トウモロコシ穂軸粉、クルミ殻粉、尿素、硫酸アンモニウム、合成含水酸化珪素等の微粉末あるいは粒状物があげられ、液体担体としては、キシレン、メチルナフタレン等の芳香族炭化水素類、イソブロパノール、エチレングリコール、セロソルブ等のアルコール類、アセトン、シクロヘキサン、イソホロ

(5)

本発明化合物は、種々の植物病原菌、特に担子菌類に属する微生物による植物病害に対して予防的、治療的、浸透移行的殺菌効力を有することから殺菌剤の有効成分として用いることができる。

本発明化合物が優れた効力を有する植物病害としては、例えばイネの紋枯病 (Rhizoctonia solani)、擬似紋枯病 (Rhizoctonia oryzae, R. solani III B型)、ムギ類のさび病 (Puccinia striiformis, P. graminis, P. recondita, P. hordei)、雪腐病 (Typhula incarnata, T. ishikariensis)、裸黒穂病 (Ustilago tritici, U. nuda)、各種作物の立枯病 (Rhizoctonia solani)、白網病 (Corticium rolfsii)、ジャガイモ、ビートのリゾクトニア病 (Rhizoctonia solani)、ナシの赤星病 (Gymnosporangium haraeaneum)、リンゴの黒星病 (Venturia inaequarris)、牧草、芝生等の葉腐病 (Rhizoctonia solani)、白網病 (Corticium rolfsii)、葉さび病 (Uromyces

(4)

ン等のケトン類、大豆油、綿実油等の植物油、ジメチルスルホキシド、アセトニトリル、水等があげられる。

乳化、分散、湿展等のために用いられる界面活性剤としては、アルキル硫酸エステル塩、アルキル（アリール）スルホン酸塩、ジアルキルスルホコはく酸塩、ポリオキシエチレンアルキルアリールエーテルりん酸エステル塩、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物等の陰イオン界面活性剤、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックコポリマー、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル等の非イオン界面活性剤等があげられる。

製剤用補助剤としては、リグニンスルホン酸塩、アルギン酸塩、ポリビニルアルコール、アラビアガム、CMC（カルボキシメチルセルロース）、PAP（酸性りん酸イソプロピル）等があげられる。

これらの製剤は、希釈せずそのまま施用する

(6)

かまたは例えは水で希釈して植物体に直接施用するかあるいは土壌に施用する。さらに詳しくは植物体へ散布または散粉するか、土壌表面へ散布、散粉または散粒するか、あるいは必要に応じその後さらに土壌と混和するなど種々の形態で使用される。

また、他の殺菌剤と混合して用いることにより、殺菌効力の増強をも期待できる。さらに、殺虫剤、殺ダニ剤、殺線虫剤、除草剤、植物生長調節剤、肥料、土壌改良剤と混合して用いることもできる。

なお、本発明化合物は、水田、畑地、果樹園、牧草地、芝生地等の殺菌剤の有効成分として用いることができる。

本発明化合物を殺菌剤として用いる場合、その施用量は、気象条件、製剤形態、施用時期、方法、場所、対象病害、対象作物等によっても異なるが、通常1アールあたり0.5～100g、好ましくは、1g～50gであり、乳剤、水和剤、懸濁剤、液剤等を水で希釈して施用する場

(7)

5.0モルである。

また、該反応を行なう場合通常、不活性溶媒が使用され、該溶媒としては例えはトルエン、キシレン等の炭化水素類、ビス(2-メトキシエチル)エーテル等のエーテル類、ジメチルスルホキシド、スルホラン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなど、およびこれらの混合溶媒が挙げられる。

反応温度は100～200℃の範囲である。

尚、該反応において、反応助剤としてフッ化カルシウムや相間移動触媒を用いることもできる。使用される相間移動触媒としては、相間移動触媒として広く知られているクラウンエーテル類、テトラアルキルアンモニウムハライド類のような四級アンモニウム塩、テトラアルキルホスホニウムハライド類のようなホスホニウム塩などが挙げられる。

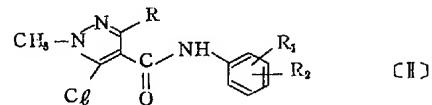
<実施例>

次に本発明化合物の製造例を参考例として示す。

(9)

合、その施用濃度は、0.001%～1%、好ましくは、0.005%～0.5%であり、また粒剤、粉剤等は、なんら希釈することなくそのまま施用する。

本発明化合物は、例えは一般式〔II〕



〔式中、R₁、R₂およびR₃は前記と同じ意味を表わす。〕

で示される塩素置換ピラゾールカルボキサミド化合物をフッ素化剤と反応させ、塩素/フッ素交換反応を行なうことにより製造することができる。

上記、塩素/フッ素交換反応において、用いられるフッ素化剤としては、フッ化カリウム、フッ化セシウムなどが挙げられ、その使用量は通常、一般式〔II〕で示される塩素置換ピラゾールカルボキサミド化合物1モルに対し、1.0～

(8)

参考例 1

フッ化カリウム粉末1.5g、スルホラン15mlおよびトルエン20mlを、モレキュラーシーブを詰めたガラス管を還流冷却管の下に付設した物を取り付けた反応容器に入れ、加熱還流させながら、モレキュラーシーブで系内の水分を除去した後トルエンを留去し冷却した。次いで、これに、5-クロロ-1,3-ジメチル-N-フェニルピラゾール-4-カルボキサミド400mgを加えて、窒素雰囲気下、180～200℃で16時間加熱した。冷却後、反応液に水およびエーテルを加えて分液し水層をエーテル抽出し、エーテル層を併せ、これを飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、溶媒を留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに処し、1,3-ジメチル-5-フルオロ-1-フェニルピラゾール-4-カルボキサミド140mgを得た。

mp 188.1℃

(10)

¹⁹F-NMRスペクトル

測定溶媒: CDCl_3 外部標準: $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$
 + 4.7.5 ppm (プラスの値は、 $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ に対し、
 高磁場側を示す。)

参考例 2

フッ化カリウム粉末 1.5 g、スルホラン 1.5 mL、トルエン 1.5 mL 及び 1,8-クラウン-6 1.50 mm を、モレキュラーシーブスを詰めたガラス管を還流冷却管の下に付設した物を取り付けた反応容器に入れ、加熱還流せながら、モレキュラーシーブスで系内の水分を除去した後、トルエンを留去し冷却した。次いでこれに 5-クロロ-1,8-ジメチル-N-(8-イソプロポキシフェニル)ピラゾールカルボキサミド 5.00 mm を加えて、窒素ガス下、180 ~ 200 °C で 10 時間加熱攪拌した。冷却後、反応液に水およびエーテルを加えて分液し、水層をエーテルで抽出した。エーテル層を併せこれを飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、

(11)

溶媒を留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに処し、1,8-ジメチル-5-フルオロ-N-(8-イソプロポキシフェニル)ピラゾール-4-カルボキサミド 1.6 0 mm を得た。

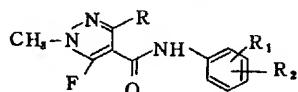
 $n_D^{26.6}$ 1.5578¹⁹F-NMRスペクトル

測定溶媒: CDCl_3 外部標準: $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$
 + 4.7.8 ppm (プラスの値は、 $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ に
 対し高磁場側を示す。)

このような製造法によって得られる本発明化合物の代表的なもののいくつかを第1表に示す。

(12)

第 1 表



化合物番号	R	R ₁	R ₂	物理定数	¹⁹ F-NMR (ppm)※
(1)	CH_3	H	H	mp. 138.1 °C	4.7.5
(2)	CH_3	2- CH_3	H	mp. 158.8 °C	4.7.6
(3)	CH_3	8- CH_3	H	mp. 158.4 °C	4.7.5
(4)	CH_3	4- CH_3	H	mp. 141.8 °C	4.7.7
(5)	CH_3	8- C_2H_5	H	mp. 97.0 °C	4.7.5
(6)	CH_3	8- C_2H_5	H	mp. 175.1 °C	4.7.1
(7)	CH_3	2- CH_3	8- CH_3	mp. 172.0 °C	4.7.8
(8)	CH_3	2- C_2H_5	8- CH_3	mp. 144.5 °C	4.7.8
(9)	CH_3	8-O-CH ₂ CH ₂ CH ₃	H	$n_D^{27.0}$ 1.5680	4.7.4
(10)	C_2H_5	8-O-CH ₂ CH ₂ CH ₃	H	$n_D^{26.6}$ 1.5578	4.7.8

* トリフルオロ酢酸を外部標準として用いた。プラスの値は高磁場側を示している。

(13)

次に製剤例を示す。なお、本発明化合物は第1表の化合物番号で示す。部は重量部である。

製剤例 1

本発明化合物(1)～(10)の各々50部、リグニンスルホン酸カルシウム8部、ラウリル硫酸ナトリウム2部および合成含水酸化珪素45部をよく粉碎混合して水和剤を得る。

製剤例 2

本発明化合物(1)～(10)の各々10部、ポリオキシエチレンスチリルフェニンエーテル14部、ドデシルベンゼンスルホン酸カルシウム6部、キシレン70部をよく混合して乳剤を得る。

製剤例 3

本発明化合物(1)～(10)の各々2部、合成含水酸化珪素1部、リグニンスルホン酸カルシウム2部、ペントナイト80部およびカオリングレー65部をよく粉碎混合し、水を加えてよく練り合せた後、造粒乾燥して粒剤を得る。

(14)

製剤例 4

本発明化合物(1)～(10)の各々25部、ポリオキシエチレンソルビタンモノオレエート8部、CMC8部、水69部を混合し、粒度が5ミクロン以下になるまで湿式粉碎して懸濁剤を得る。

製剤例 5

本発明化合物(1)～(10)の各々2部、カオリングレー88部およびタルク10部をよく粉碎混合して粉剤を得る。

次に本発明化合物が殺菌剤の有効成分として有用であることを試験例で示す。なお、本発明化合物は、第1表の化合物番号で示し、比較対照に用いた化合物は第2表の化合物記号で示す。

(15)

第 2 表

化合物記号	化学構造式	備考
A		特開昭52-87168号 公報に化合物番号88として記載の化合物
B		特開昭60-84949号 公報に記載の化合物
C		特開昭60-84949号 公報に記載の化合物

尚、防除効力は、調査時の供試植物の発病状態すなわち葉、茎等の菌糞、病斑の程度を肉眼観察し、菌糞、病斑が全く認められなければ「5」、10%程度認められれば「4」、30%程度認められれば「8」、50%程度認められれば「2」、70%程度認められれば「1」、そ

(16)

れ以上で化合物を供試していない場合の発病状態と差が認められなければ「0」として、0～5の6段階に評価し、0、1、2、3、4、5で示す。

試験例 1 イネ紋枯病防除試験（予防効果）

プラスチックポットに砂壌土を詰め、イネ（近畿88号）を播種し、温室内で28日間育成した。イネの幼苗に、製剤例4に準じて懸濁剤にした供試薬剤を水で希釈して所定濃度にし、それを葉面に充分付着するように茎葉散布した。散布後、植物を風乾し紋枯病菌の含菌寒天懸濁液を噴霧、接種した。接種後、28°C、暗黒、多湿下で4日間置いた後、防除効力を調査した。その結果を第8表にします。

(17)

第 3 表

供 試 薬 剤		防除効力
化合物	有効成分施用濃度 (ppm)	
(1)	500	5
(2)	500	5
(3)	500	5
(4)	500	5
(5)	500	5
(6)	500	5
(7)	500	5
(8)	500	5
(9)	500	5
(10)	500	5

試験例 2 イネ紋枯病防除試験 (浸透移行効果)

プラスチックポットに砂壤土を詰め、イネ (近畿 88 号) を播種し、温室内で 28 日間育成した。イネの幼苗に、製剤例 1 に準じて水和剤にした供試薬剤を水で希釈して、その所定量を土壌に灌注した。灌注後、7 日間温

(18)

試験例 3 イネ紋枯病防除試験 (予防効果)

プラスチックポットに砂壤土を詰め、イネ (近畿 88 号) を播種し、温室内で 60 日間育成した。6 ~ 7 葉が展開したイネの幼苗に、製剤例 2 に準じて乳剤にした供試化合物を、水で希釈して所定濃度にし、それを葉面に充分付着するように茎葉散布した。散布 4 時間後、イネ紋枯病菌の含菌寒天片を貼付接種した。接種後 28 °C、多湿下で 4 日間育成し、防除効力を調査した。

その結果を第 5 表に示す。

第 5 表

供 試 薬 剤		防除効力
化合物	有効成分施用濃度 (ppm)	
(1)	200	5
	100	5
	50	4
A	500	4
	200	0

(20)

室内で育成し、イネ紋枯病菌の含菌寒天を噴霧、接種した。接種後、28 °C、暗黒、多湿下で 4 日間置いた後、防除効力を調査した。その結果を第 4 表にしめす。

第 4 表

供 試 薬 剤		防除効力
化合物	薬剤処理量 (mg/ポット)	
(1)	5	5
(2)	5	5
(3)	5	5
(4)	5	5
(5)	5	5
(6)	5	5
(7)	5	5
(8)	5	5
(9)	5	5
(10)	5	5

(19)

試験例 4 イネ紋枯病防除試験 (浸透移行効果)

プラスチックポットに砂壤土を詰め、イネ (近畿 88 号) を播種し、温室内で 8 週間育成した。6 ~ 7 葉が展開したイネに、製剤例 2 に準じて乳剤にした供試化合物を水で希釈し、その所定量を土壌に灌注した。灌注後 7 日間温室内で育成し、イネ紋枯病の含菌寒天片を貼付接種した。接種後 28 °C、多湿下で 4 日間育成し、防除効力を調査した。

結果を第 6 表に示す。

第 6 表

供 試 薬 剤		防除効力
化合物	薬剤処理量 (mg/ポット)	
(1)	4	5
	2	5
	1	4
A	4	4
	2	0
	1	0

(21)

試験例 5 イネ紋枯病防除試験(予防効果)

プラスチックポットに砂壤土を詰め、イネ(近畿88号)を播種し、温室内で60日間育成した。6~7葉が展開したイネの幼苗に、製剤例2に準じて乳剤にした供試化合物を、水で希釈して所定濃度にし、それを葉面に充分付着するように茎葉散布した。散布4時間後、イネ紋枯病菌の含菌寒天片を貼付接種した。接種後28℃、多湿下で4日間育成し、防除効力を調査した。

その結果を第7表に示す。

第7表

供試薬剤		防除効力
化合物	有効成分施用濃度(ppm)	
(9)	200	5
	100	5
	50	5
B	200	5
	100	4
	50	8

(22)

試験例 6 イネ紋枯病防除試験(浸透移行効果)

プラスチックポットに砂壤土を詰め、イネ(近畿88号)を播種し、温室内で8週間育成した。6~7葉が展開したイネに、製剤例2に準じて乳剤にした供試化合物を水で希釈し、その所定量を土壌に灌注した。灌注後7日間温室内で育成し、イネ紋枯病菌の含菌寒天片を貼付接種した。接種後28℃、多湿下で4日間育成し、防除効力を調査した。

結果を第8表に示す。

第8表

供試薬剤		防除効力
化合物	薬剤処理量(mg/ポット)	
(9)	4	5
	2	5
	1	5
C	4	8
	2	0
	1	0

(28)

試験例 7 コムギ赤さび病防除試験(治療効果)

プラスチックポットに砂壤土を詰め、コムギ(農林73号)を播種し、温室内で10日間育成した。第2~8葉が展開したコムギの幼苗に、コムギ赤さび病菌を散粉接種した。接種後28℃、多湿下で1日育成し、製剤例1に準じて水和剤にした供試化合物を水で希釈して所定濃度にし、それを葉面に充分付着するように茎葉散布した。散布後28℃照明下で7日間育成し、防除効力を調査した。

結果を第9表に示す。

第9表

供試薬剤		防除効力
化合物	有効成分施用濃度(ppm)	
(1)	500	5
(2)	500	5
(3)	500	5
(4)	500	5
(5)	500	5
(6)	500	5
(7)	500	5
(8)	500	5
(9)	500	5
(10)	500	5

<発明の効果>

本発明化合物は、種々の植物病原菌、特に担子菌類に属する微生物による植物疾患に対して効力を示すことから、殺菌剤の有効成分として種々の用途に用いることができる。

(24)

(25完)

DERWENT-ACC-NO: 1988-096363

DERWENT-WEEK: 198814

COPYRIGHT 2010 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Pyrazole-carboxamide cpds.,
useful as fungicide are obtd. by
reacting e.g. 5-chloro-1,3-di:
methyl-N-phenyl- pyrazole-4-
carboxamide with fluorinating
agent

INVENTOR: INOUE S; MAEDA K ; MATSUO N ; NISHIDA S

PATENT-ASSIGNEE: SUMITOMO CHEM IND KK [SUMO]

PRIORITY-DATA: 1986JP-193487 (August 19, 1986)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
JP 63048269 A	February 29, 1988	JA

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL- DATE
JP 63048269A	N/A	1986JP- 193487	August 19, 1986

INT-CL-CURRENT:

TYPE	IPC	DATE
-------------	------------	-------------

CIPP A01N43/56 20060101
CIPS C07D231/16 20060101

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 63048269 A

BASIC-ABSTRACT:

Pyrazolecarboxamide cpds. of formula (I) are new. R is (m)ethyl; R1 and R2 are each H, halogen, lower-alkyl or alkoxy. Pref. (I) is obtd. by reacting a cpd. of formula (II) with fluorinating agent to conduct the Cl/F exchange reaction. As fluorinating agent potassium- or a caesium-fluoride, etc. are used. Use amt. of the agent is 1.0-5.0 moles per mole of (II). The reaction is conducted in inert solvent esp. toluene or xylene. The reaction temp. is 100-200 deg.C. As reaction aid calcium fluoride or a phase transfer catalyst can be used. The catalysts are crown ether, tetralkyl ammonium halide, etc..

USE/ADVANTAGE - (I) shows treating and preventing effects, and controls rice blast, wheat rust, damping-off various crops, Rhizoctonia solani disease of potato and beet, etc..

TITLE-TERMS: PYRAZOLE CARBOXAMIDE COMPOUND USEFUL FUNGICIDE OBTAIN REACT CHLORO DI METHYL N PHENYL FLUORINATED AGENT

DERWENT-CLASS: C02

CPI-CODES: C07-D08; C12-A02C; N05-D;

CHEMICAL-CODES: Chemical Indexing M2 *01*
Fragmentation Code F011 F013 F014
F015 F511 G010 G011 G012 G013
G014 G015 G016 G100 H2 H211 H541
H542 H6 H600 H601 H602 H608 H609
H621 H641 H642 J0 J011 J3 J311 M1
M123 M136 M210 M211 M212 M213
M214 M215 M216 M220 M221 M222
M231 M232 M233 M240 M272 M273
M281 M282 M283 M320 M413 M510
M521 M531 M540 M710 P002 P241
Markush Compounds 881470201

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: 1988-043454